

D7

①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 3622032 A1**

⑳ Aktenzeichen: P 36 22 032.9
㉑ Anmeldetag: 1. 7. 86
㉒ Offenlegungstag: 21. 1. 88

⑤ Int. Cl. 4:
C25 D 5/34
C 23 G 1/10
C 23 G 5/00
C 25 D 3/12
C 25 D 5/50

DE 3622032 A1

⑦① Anmelder:
Ferdinand Menrad GmbH & Co KG, 7970
Schwäbisch Gmünd, DE

⑦④ Vertreter:
Lamprecht, H., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 8000 München

⑦② Erfinder:
Käszmann, Herbert, Dipl.-Ing.(FH), 7920 Heidenheim,
DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Verfahren zum Beschichten von Titan und ähnlichen Werkstoffen

DE 3622032 A1

BEST AVAILABLE COPY

Patentansprüche

1. Verfahren zur galvanischen Beschichtung von Teilen aus einem Material, das der Gruppe Titan, Zirkon, Vanadium, Niob, Tantal, Molybdän, Wolfram und Legierungen dieser Metalle entnommen ist, wobei die Teile vor der galvanischen Beschichtung entfettet und in einem fluorid- oder flußsäurehaltigen Beizbad gebeizt werden, dadurch gekennzeichnet, daß die Teile in einem Beizbad in Form einer Säuremischung mit $\text{pH} < 4$ in Abwesenheit von Salpetersäure gebeizt und aktiviert werden, wobei die Verweildauer im Beizbad so gewählt ist, daß für kurze Zeit eine sichtbare Wasserstoffentwicklung stattfindet, daß die Teile anschließend kurz in Wasser gespült werden, worauf sie in einem galvanischen Bad beschichtet werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Beizbad einen Anteil an Flußsäure oder Alkalifluorid zwischen 0,001% bis zur Löslichkeitsgrenze enthält.
3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß nach dem Beschichten eine Wärmebehandlung bei Temperaturen über 250°C durchgeführt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Wärmebehandlung unter Schutzgas oder Vakuum durchgeführt wird.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Beizbad eine Fluorid- bzw. Flußsäurekonzentration in Wasser von 0,5 bis 5% aufweist.
6. Verfahren zur galvanischen Beschichtung mit Nickel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das galvanische Bad ein Nickelsulfamatbad ist.
7. Verfahren zur galvanischen Beschichtung von Reinstitan oder einer Titan-Aluminiumlegierung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch folgende Schritte:
 - Entfetten
 - Tauchen in 4%iger HF-Lösung, 40 Sekunden, Raumtemperatur
 - Spülen
 - Vernickeln in Ni-Sulfamat üblicher Zusammensetzung, 5 A/dm², 55°C , 10 Minuten
 - Temperung 330°C , 2 Stunden, Stickstoffatmosphäre.
8. Verfahren zur galvanischen Beschichtung von Tantal oder Niob nach einem der Ansprüche 1–6, gekennzeichnet durch folgende Verfahrensschritte:
 - Entfetten
 - Tauchen in 15%iger HF-Lösung, Raumtemperatur, 30 Minuten
 - Spülen
 - Vernickeln in Ni-Sulfamat üblicher Zusammensetzung, 5 A/dm², 55°C , 10 Minuten
 - Spülen
 - Temperung 480° , 2 Stunden, Stickstoffatmosphäre.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur galvanischen Beschichtung von Teilen aus einem Material, das der

Gruppe Titan, Zirkon, Vanadium, Niob, Tantal, Molybdän, Wolfram und Legierungen dieser Metalle entnommen ist, wobei die Teile vor der galvanischen Beschichtung entfettet und in einem fluorid- oder flußsäurehaltigen Beizbad gebeizt werden.

In der folgenden Beschreibung wird zur Vereinfachung der Darstellung vorwiegend auf Titan als zu beschichtendes Material Bezug genommen, weil die erläuterten Probleme bzw. Lösungen sinngemäß auch für die anderen Materialien der vorstehend genannten Gruppe zutreffen.

Das Galvanisieren der genannten Werkstoffe verursacht Schwierigkeiten. Nach den üblichen Verfahren durch Vorbehandeln und Galvanisieren erzeugte Schichten haften nicht und werden nur durch ihre zusammenhängende Form am Werkstück gehalten. Wird die formschlüssige Verbindung mit dem Werkstück zerstört, beispielsweise durch einen Biegevorgang, löst sich die Beschichtung ab.

Das Problem ist bekannt, seine Ursache besteht in einer die Oberfläche überziehenden Passivschicht. Um einen festhaftenden Metallüberzug herzustellen, muß die Passivschicht beseitigt werden und der aktive Zustand der Werkstückoberfläche muß so lange aufrecht erhalten werden, bis die gesamte Oberfläche mit der Metallbeschichtung versehen ist.

Zur der Desoxydierung der Werkstückoberfläche wird beispielsweise nach der DE-OS 15 21 075 die Verwendung eines Beizbades vorgeschlagen, welches im wesentlichen aus einer wässrigen Lösung von Salpetersäure, Flußsäure, Aminoschwefelsäure und einem Sulfat eines Metalls aus der Gruppe II des periodischen Systems besteht.

In der Zeitschrift "Galvanotechnik", 75 (1984) ist ab Seite 1124 ein Verfahren zur galvanischen Beschichtung von Titanwerkstoffen beschrieben, wobei nach dem Entfetten des Werkstoffes die Oberfläche durch Strahlen und Ätzen vorbehandelt wird, bevor die Aktivierung stattfindet. Durch das Strahlen wird die Metalloberfläche stark aufgeraut, durch das Ätzen unter Verwendung eines Gemisches aus Salpeter- und Flußsäure wird die Oberfläche wieder weitgehend geglättet, während durch das Aktivieren erneut eine Aufrauhung der Oberfläche erzielt wird, welche eine mechanische Verankerung der Beschichtung ermöglichen soll.

Es hat sich gezeigt, daß die bisher vorgeschlagenen Verfahren für die Serienanwendung nicht geeignet sind.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren der eingangs genannten Art so auszugestalten, daß sich beliebige Schichtkombinationen mit Strom und stromlos mit hervorragender Haftfestigkeit und ohne Beeinträchtigung der mechanischen Werkstoffeigenschaften des Grundmaterials aufbringen lassen. Dabei soll der Verfahrensablauf so gestaltet sein, daß er sich für die Serienanwendung eignet.

Die Lösung dieser Aufgabe besteht darin, daß die Teile in einem Beizbad in Form einer Säuremischung mit $\text{pH} < 4$ in Abwesenheit von Salpetersäure gebeizt und aktiviert werden, wobei die Verweildauer im Beizbad so gewählt ist, daß für kurze Zeit eine sichtbare Wasserstoffentwicklung stattfindet, daß die Teile anschließend kurz in Wasser gespült werden, worauf sie in einem galvanischen Bad beschichtet werden.

Die Entfernung der metallischen Oxydschicht erfolgt in bekannter Weise mittels Flußsäure oder einer fluoridhaltigen Säure. Die Entwicklung von atomarem Wasserstoff in der sauren Lösung führt zur Ausbildung eines metastabilen Metallhydridschicht bzw. einer adsorbi-

ven Wasserstoffmolekülschicht, die das Metall kurzzeitig vor einer erneuten Oxydschichtbildung schützt. Be-
findet sich in der Säuremischung, wie dies früher vorge-
schlagen wurde, Salpetersäure, so erfolgt sofort nach
Entfernung der Oxydschicht eine Passivierung des Me-
talls, das heißt, es entsteht eine Hydrid- bzw. Wasser-
stoffschicht.

Für das erfindungsgemäß vorgeschlagene Verfahren
ist deshalb die Abwesenheit von Salpetersäure von ent-
scheidender Bedeutung.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat weiterhin den
Vorteil, daß das zu behandelnde Werkstück vor dem
Einbringen in das galvanische Bad nur in ein vorberei-
tendes Bad verbracht werden muß, in welchem sowohl
das Beizen als auch das Aktivieren stattfindet.

Vorzugsweise enthält das Beizbad einen Anteil an
Flußsäure oder Alkalifluorid zwischen 0,001% bis zur
Löslichkeitsgrenze.

Eine besonders vorteilhafte Ausgestaltung besteht
darin, daß nach dem Beschichten eine Wärmebehand-
lung bei Temperaturen über 250° Celsius durchgeführt
wird. Diese Wärmebehandlung zerstört das evtl. noch
vorhandene Hydrid und entfernt den vorhandenen Was-
serstoff. Im Gegensatz hierzu wird bei bekannten Ver-
fahren eine Wärmebehandlung in Form einer Diffu-
sionsglühung vorgeschlagen, welche eine Legierung
zwischen Grundmetall und galvanischer Schicht zur Er-
zielung einer guten Haftung bewirken soll. Eine derarti-
ge metallurgische Verbindung ist nach dem erfindungs-
gemäßen Verfahren nicht erforderlich, da auf galvani-
schem Wege bereits eine hervorragende Haftfestigkeit
erzielt wird.

Vorzugsweise weist das Beizbad eine Fluorid- bzw.
Flußsäurekonzentration in Wasser von 0,5 bis 5 % auf.

Die Beizdauer verkürzt sich mit zunehmender Tem-
peratur und Fluorid- bzw. Flußsäurekonzentration und
abnehmendem pH-Wert. Sie beträgt beispielsweise bei
Reintitan in 4%iger Flußsäure bei Raumtemperatur 30
bis 40 Sekunden.

Für Reintitan ist beispielsweise die Vernickelung in
einem Sulfamatelektrolyt besonders geeignet. Die nach
dem Beschichten durchgeführte Wärmebehandlung
kann vorzugsweise unter Schutzgas oder im Vakuum
durchgeführt werden. Bei vernickeltem Reintitan erhält
man beispielsweise durch eine Temperung von zwei
Stunden bei 330° Celsius unter Stickstoffatmosphäre
eine hervorragende Haftung ohne Veränderung der me-
chanischen Werkstoffeigenschaften des Titans. Die
Wärmebehandlungsdauer verkürzt sich mit zunehmen-
der Temperatur. Bei Tantal oder Niob mit einer Rein-
heit von 99,99% hat sich eine Verweildauer von 30 Mi-
nuten in einer 15%igen Flußsäurelösung bei Raumtem-
peratur und eine Temperung von zwei Stunden bei 480°
Celsius in Stickstoffatmosphäre als sehr zweckmäßig
erwiesen.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird anschließend
anhand zweier Durchführungsbeispiele näher erläutert.

Durchführungsbeispiel I:

Behandelt wurde Reintitan bzw. eine Titan-Alumi-
niumlegierung.

- Entfetten
- Tauchen in 4%iger HF-Lösung, 40 Sekunden,
Raumtemperatur
- Spülen
- Vernickeln in Ni-Sulfamat üblicher Zusammen-
setzung, 5 A/dm², 55° C, 10 Minuten
- Spülen

- Temperung 330° C, 2 Stunden, Stickstoffatmo-
sphäre

Durchführungsbeispiel II:

Behandelt wurde Tantal (99,99%) und Niob (99,99%).

- Entfetten
- Tauchen in 15%iger HF-Lösung, Raumtempe-
ratur, 30 Minuten
- Spülen
- Vernickeln in Ni-Sulfamat üblicher Zusammen-
setzung, 5 A/dm², 55° C, 10 Minuten
- Spülen
- Temperung 480° C, 2 Stunden, Stickstoffatmo-
sphäre.

Die nach den Durchführungsbeispielen behandelten
Werkstücke wiesen die Form eines Drahtes oder Ble-
ches auf.

Nach dem Beschichten wurden sie einer Prüfung der
Haftfestigkeit unterzogen, wobei diese Prüfung durch
mehrmaliges Biegen des beschichteten Werkstückes um
einen Biegeradius von ca. 5 mm und einen Winkel von
150 bis 180° erfolgte. Die Tantal- und Niobwerkstücke
in Blechform wurden in einer Lufttemperatur von 350°
Celsius aufgeheizt und anschließend in Wasser abge-
schreckt. Es ergab sich in allen Fällen eine hervorrage-
nde Haftung ohne Veränderung der mechanischen Werk-
stoffeigenschaften. Die beschichteten Werkstücke lie-
ßen sich ausgezeichnet schleifen, polieren oder weiter-
beschichten.

z.C.:009:00178:0009402/ X = 88,0 A-z

- Leerseite -